

УДК 614.841:678

РОЛЬ АНТИПІРЕНА-ЗАТВЕРДНИКА У ФОРМУВАННІ САМОЗГАСАЮЧИХ ЕПОКСІАМІННИХ КОМПОЗИЦІЙ

В.-П.О. Пархоменко, О.І. Лавренюк, канд. техн. наук, доцент, Б.М. Михалічко, д-р. хім. наук, проф.*

Львівський Державний університет безпеки життєдіяльності, Україна

ІНФОРМАЦІЯ ПРО СТАТТЮ

*Надійшла до редакції: 03.04.2017
Пройшла рецензування: 13.06.2017*

КЛЮЧОВІ СЛОВА:

епоксіамінні композиції, купрум(II) гексафлуорсилікат, антипірен-затвердник, показники пожежної небезпеки, самозгасаюча композиція.

АНОТАЦІЯ

В роботі синтезовано новий антипірен-затвердник епоксидних смол на основі поліетиленполіаміну та купрум(II) гексафлуорсилікату. Розкрито особливості впливу антипірена-затвердника на основні показники пожежної небезпеки епоксіамінних композицій. Експериментально встановлено, що застосування запропонованого антипірена-затвердника призводить до зростання температур займання та самозаймання епоксіамінних композицій. Виявлено, що хімічна взаємодія між купрум(II) гексафлуорсилікатом та поліетиленполіаміном відіграє вирішальну роль у формуванні самозгасаючих епоксіамінних композицій.

Пожежонебезпечні характеристики епоксидних полімерів і матеріалів на їх основі суттєво залежать від хімічної природи та будови молекул затвердників. На даний час відомо більше сотні промислових марок затвердників [1, 2]. Вибір затвердника визначається конкретним призначенням затвердненого полімеру, умовами його формування та експлуатації. Втім, на даний час в промисловості переважно застосовують затвердники амінного типу та кислотні затвердники. Однак, епоксидні полімери отримані з використанням цих затвердників мають порівняно низьку термостійкість та підвищену пожежну небезпеку.

Тому при виборі затвердника епоксидних смол варто враховувати не лише вимоги до експлуатаційних характеристик матеріалу, технологічних параметрів його отримання і переробки у виробі, але й вплив на горючість матеріалу. В зв'язку з цим, як свідчать літературні дані [3, 4], все частіше з метою зниження горючості епоксиполімерних матеріалів пропонують застосовувати затвердники з властивостями антипіренів.

Зазвичай в якості таких речовин використовують галогенвмісні затвердники: суміші трибромметафенілдіаміну з метафенілдіаміном чи 3,3-дихлор-4,4-дибромкрезил-гліцидиловим ефіром, пентахлор- і пентабромфенолу бромованих бісфеноксісполук і хлорендикового ангідриду, 3,3-дихлор-4,4-діамінофенілметан, дихлор-*n*-амінобезиланілін, хлорвмісні ангідриди, отримані конденсацією гексахлорпентадієну і 5,5-діалкоксітетрахлорциклопентадієнів з

*E-mail: olaw@ukr.net

ангідридами 4-циклогексан-1,2-дикарбонових кислот, тощо.

Доволі часто з метою зниження горючості епоксиполімерів пропонують застосовувати фосфоровмісні затвердники, зокрема, фосфоровмісні гліцидилові сполуки, фосфінові кислоти, амінофосфати, ди-, три- та оксіфенілові ефіри метилфосфонової і фосфорної кислот, моно-, ди- і триалкілфосфін, аміноциклотрифосфазени, поліметалофосфати [5-7].

Та, не зважаючи на безліч запропонованих в літературі рецептур для створення епоксиполімерних матеріалів зі зниженою пожежною небезпекою, лише деякі з них застосовують на практиці. У зв'язку зі швидкими темпами промислового виробництва та з метою забезпечення високих експлуатаційних характеристик виробів щоразу висуваються нові вимоги до композиційних матеріалів. Застосування ж відомих і поширених епоксидних композицій вже не в змозі забезпечити в повній мірі необхідні властивості матеріалам. Відтак постійно актуальною є необхідність у створенні наукових основ для розробки нових модифікованих епоксидних композитів і раціональної технології одержання пожежобезпечних матеріалів на їх основі.

Результати попередніх досліджень [8-10] довели високу ефективність застосування комплексних сполук на основі неорганічних солей купруму – купрум(II) сульфату, купрум(II) гідроксокарбонату та амінів в якості антипіренів-затвердників епоксидних композицій. На особливу увагу з точки зору

можливої антипіренової дії заслуговує купрум(II) гексафлуорсилікат. Завдяки електронній структурі атому купруму, солі купруму(II) є сильними акцепторами електронів і тому $\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ можна використовувати для ефективного σ -зв'язування з амінами. На відміну від солей перехідних металів з незаповненими d -підрівнями, атоми купруму(II) характеризуються такою електронною структурою: $[\text{Ar}]4s^03d^94p^0$.

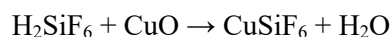
Як видно зі схеми атоми купруму у ступені окиснення +2 на зовнішньому рівні мають чотири вільні атомні орбіталі – одну s і три p , здатних до акцептування електронів [11]. Утворення сполук за участю атомів купруму(II) регламентується участю шести sp^3d^2 -гібридизованих орбіталей іону Cu^{2+} , які орієнтовані до вершин деформованого октаедра. Відтак чимала хімічна спорідненість акцепторних атомів купруму до донорних атомів нітрогену органічних амінів є

передумовою утворення міцних координаційних σ -зв'язків типу $\text{Cu(II)} \leftarrow \text{N}$.

Окрім схильності до комплексоутворення, купрум(II) гексафлуорсилікат спроможний при нагріванні до температури 120°C розкладатися з утворенням негорючого газу силіцій фториду [12]:



Купрум(II) гексафлуорсилікат – кристалічний порошок блакитного кольору, розчинний у воді. Його одержують взаємодією гексафлуорсилікатної кислоти та купрум(II) оксиду за реакцією:



Основні структурні характеристики купрум(II) гексафлуорсилікату та продукту його взаємодії з поліетиленполіаміном (ПЕПА) – антипірену-затвердника наведені в таблиці 1.

Таблиця 1 - Кристалографічні параметри купрум(II) гексафлуорсилікату та антипірену затвердника

Сполука	Параметри елементарної комірки			Кількість формульних одиниць в комірці	Температура поліморфного переходу, К
	a (нм); α (°)	b (нм), β (°)	c (нм), γ (°)		
$\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,813; 90	1,813; 90	0,9787; 90	12	296
ПЕПА- CuSiF_6	0,899; 90	0,961; 91,5	1,574; 90	4	–

Здебільшого купрум(II) гексафлуорсилікат застосовують як консервант для деревини, компонент бетону, розчин для рафінування кольорових металів, для отримання строкатого забарвлення та як фунгіцид. Так, запатентована композиція [13] для захисту деревини, деревних матеріалів чи комбінованих матеріалів з деревини та пластику від ураження і/чи руйнування мікроорганізмами містить в якості синергіста купрум(II) гексафлуорсилікат.

Його, як й інші розчинні флуорсилікати, а саме магній та цинк флуосилікати, застосовують для надання цементу водонепроникності. Дія флуорсилікатів базується на тому, що вони реагують з оксидом кальцію, який міститься в цементі, з утворенням фторидів і силікатів металів, які виділяються в дрібнодисперсному стані, закупорюючи пористу структуру цементу [14].

В роботі [15] згадується про застосування купрум(II) гексафлуорсилікату в

стоматологічній практиці у складі препарату фторкальцит для десенсibiliзації шийки зуба, локальної профілактики і лікування карієсу зубної емалі, мінерального опломбування фіссури зуба.

Відомості ж щодо застосування купрум(II) гексафлуорсилікату з метою зниження горючості полімерних матеріалів та, зокрема, матеріалів на основі епоксидних смол в літературних даних відсутні. Тому метою роботи є синтез нового антипірена-затвердника епоксидних смол на основі купрум(II) гексафлуорсилікату та поліетиленполіаміну й розкриття особливостей його впливу на показники пожежної небезпеки епоксіамінних композицій.

Антипірен-затвердник у вигляді кристалічного комплексу отримували шляхом змішування еквімольних кількостей купрум(II) гексафлуорсилікату та поліетиленполіаміну за кімнатної температури. Утворені темно-сині

кристали амінокупрокомплексу, складу ПЕПА-CuSiF₆ було досліджено методом рентгеноструктурного аналізу і його кристалографічні параметри наведені вище у таблиці 1. Як зв'язуюче епоксіамінної композиції було використано епоксидіановий олігомер марки ЕД-20. Готували два зразки композицій: з використанням в якості затвердника поліетиленполіаміну (ПЕПА) та синтезованого купрокомплексу (ПЕПА-CuSiF₆). Затверднення епоксидних композицій проводили за кімнатної температури впродовж 24 годин.

Основні показники пожежної небезпеки визначали за стандартними методиками:

Таблиця 2 - Результати експериментального визначення температури займання та самозаймання вихідних речовин та матеріалів на їх основі за ГОСТ 12.1.044-89

Речовина, матеріал	Параметр	
	Температура займання, °С	Температура самозаймання, °С
ЕД-20	244	570
ПЕПА	136	393
ПЕПА-CuSiF ₆	займання не відбувалося до 450°С	самозаймання не відбувалося до 600°С
ЕД/ПЕПА	320	545
ЕД/ПЕПА-CuSiF ₆	325	553

Займання ж отриманого антипірена-затвердника не відбувалося при нагріванні його до 450°С, а самозаймання не відбувалося при нагріванні до 600°С. Це може свідчити про утворення додаткових хімічних зв'язків між неорганічною негорючою сіллю купрум(II) гексафлуорсилікатом та горючим аміним затвердником епоксидних смол ПЕПА. В даному випадку займання комплексу могло б відбутися лише за умови вивільнення аміну із зв'язаного стану і утворення пароповітряної суміші, концентрація насиченої пари аміну в якій би перевищувала нижню концентраційну межу поширення полум'я. Однак, як свідчать експериментальні дані за температур, за яких мало б спостерігатися займання органічних амінів, власне займання антипірена-затвердника не відбувається. Це вказує на те, що за таких температур концентрація пари органічного аміну в окиснювальному середовищі є недостатньою для підтримання горіння.

Отже, внаслідок утворення додаткових хімічних зв'язків амін міцно утримується в іонно-молекулярному комплексі. Тобто після додавання до ПЕПА купрум(II) гексафлуорсилікату усталена при температурі

температуру займання та самозаймання – на приладі ОТП (згідно з ГОСТ 12.1.044), швидкість поширення полум'я по зразку розташованому в горизонтальному положенні – з використанням пальника Бунзена (згідно з ГОСТ 28157-89).

В результаті проведених експериментальних досліджень (таблиця 2) було встановлено, що температура займання незатвердненого епоксидіанового олігомера становить 244°С, а температура самозаймання – 570°С. Температури займання та самозаймання амінного затвердника епоксидіанового олігомера ПЕПА є значно нижчими і дорівнюють відповідно 136°С та 393°С.

займання чистого аміну рівновага: органічний амін (ПЕПА) ↔ насичена пара органічного аміну (ПЕПА) зміщується в сторону стрімкого зниження концентрації насиченої пари аміну до значень, якими характеризують область безпечних концентрацій. Відтак процес комплексоутворення спроможний перевести горючий амін у важкогорючий або ж, навіть, у зовсім негорючий. Саме цей процес і є вирішальним чинником антипіренової дії купрокомплексу.

Застосування запропонованого хелатного комплексу в якості антипірена-затвердника призводить до зниження пожежної небезпеки епоксіамінних композицій. Так, композиція, затверднена поліетиленполіаміном, має температуру займання на 5°С нижчу, а температуру самозаймання на 7°С нижчу ніж композиція затверднена новим антипіреном-затвердником.

Причиною підвищення температури займання та самозаймання модифікованої композиції в порівнянні з вихідною є не лише зниження швидкості її розкладу внаслідок утворення міцних координаційних зв'язків, про що йшлося раніше. Оскільки купрум(II) гексафлуорсилікат, який введений в

композицію, спроможний розкладатися з утворенням купрум(II) фториду та силіцій фториду, то хід деструкції епоксиполімеру змінюється в напрямку утворення великої кількості негорючих продуктів. Окрім того газоподібний силіцій фторид проявлятиме властивості флегматизатора, знижуючи концентрацію компонентів горючої суміші, що відобразатиметься в тривалості горіння композиційних матеріалів на основі епоксидних смол.

Тому великий теоретичний і практичний інтерес при моделюванні процесу горіння представляють результати вивчення закономірностей поширення полум'я по поверхні зразків епоксиполімерних матеріалів, розташованих в горизонтальному положенні, що наведені в таблиці 3. З цих експериментальних даних видно, що застосування запропонованого антипірена-затвердника в епоксидних композиціях суттєво впливає на швидкість поширення полум'я.

Так, зразки вихідної композиції не припиняли горіти до моменту вимушеного їх гасіння. Середня швидкість горіння становила 25,2 мм/хв. Оскільки швидкість горіння на ділянках між мітками зразків цієї композиції не

перевищувала 40 мм/хв., то такий матеріал згідно з ГОСТ 28157-89 можна віднести до категорії ПГ (полум'я пальника є джерелом займання горизонтально закріпленого зразка). При горінні зразків композиції спостерігалось падіння палаючих продуктів розкладу, від яких відбувалося займання підкладеної під зразок вати. В умовах пожежі це може призвести до збільшення площі пожежі та створення додаткової загрози життю людей.

При дії полум'я пальника на зразок композиції, що містить купрум(II) гексафлуорсилікат, спостерігали горіння зразка, однак після видалення полум'я самостійне горіння підтримувалось короткочасно, зразок сам гаснув до досягнення полум'ям нульової відмітки. Натомість в місці дії полум'я на поверхню зразка спостерігалось утворення карбонізованого шару. Тривалість самостійного горіння зразка цієї композиції не перевищувала 3–5 с. Займання підкладеної вати не спостерігалось. Швидкість поширення полум'я по зразку цієї композиції неможливо визначити, тому такий матеріал належить до найвищої категорії стійкості до ПВ (полум'я пальника є джерелом займання вертикально закріпленого зразка).

Таблиця 3 - Результати експериментального визначення швидкості поширення полум'я по зразках полімерних композицій, розташованих в горизонтальному положенні (ГОСТ 28157-89)

Параметр	Композиція	
	ЕД-ПЕПА	ЕД-ПЕПА-CuSiF ₆
Тривалість горіння на довжину, с:		не поширює полум'я, згасає до нульової відмітки
0–20 мм	41	
0–40 мм	95	
0–60 мм	147	
0–80 мм	190	
Середня швидкість горіння, мм/хв.	25,2	
Тривалість самостійного горіння, с	горить до моменту вимушеного гасіння	3–5
Категорія	ПГ	ПВ

Отже, прямою реакцією купрум(II) гексафлуорсилікату з поліетиленполіаміном отримано амінокупрокомплекс складу ПЕПА-CuSiF₆, який був використаний в ролі антипірена-затвердника при розробці самозгасаючих епоксіамінних композицій. Хімічна взаємодія (комплексоутворення) між

негорючою неорганічною сіллю купрум(II) гексафлуорсилікатом та горючим аміним затвердником епоксидних смол поліетиленполіаміном зумовлює формування епоксіамінних композицій з пониженою пожежною небезпекою.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кочнова З.А. Отвердители для эпоксидных пленкообразователей / З.А. Кочнова, Л.Г. Шодэ // Лакокрасочные материалы и их применение – 1995. №3-4. – С. 42-47
2. Helfand D. Recent developments in epoxy resins and curing agents / D. Helfand // J. of Coatings Technology. 1996. V.68, №852. P. 73-79.
3. Lu S-Y. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers / S-Y. Lu, I. Hamerton // Prog. Polym. Sci. – 2002. – V.27. – P. 1661-1712.
4. Hamerton I. Metals and coordination compounds as modifiers for epoxy resins / I. Hamerton, B. Howlin, P. Jepson // Coord. Chem. Rev. – 2002. – V.224. – P. 67-85.
5. Пожарная опасность строительных материалов // А.Н. Баратов, Р.А. Андрианов, А.Я. Корольченко и др. – М: Стройиздат, 1988. – 380 с.
6. Реакционноспособные фосфорсодержащие органические соединения – эффективные антипирены для прочных трудногорючих эпоксидных полимеров // В.Н. Артемов, Н.А. Юрченко, З.Ф. Назарова и др. // Пластические массы. – 1983. – №9. – С. 44-46.
7. Mikzoyatmidis J.A., Kortides D.A. Curing of epoxy resins with 1-di(2-chloroethoxyphosphoryl)methyl-2,4-and-2,6-diaminobenzene / J.A. Mikzoyatmidis, D.A. Kortides // J. Appl. Polym. Sci. – 1984. – V.29. – № 1. – P. 197-209.
8. Н. Lavrenyuk, V. Kochubei, O. Mykhalichko, B. Mykhalichko A new flame retardant on the basis of diethylenetriamine copper(II) sulphate complex for combustibility suppressing of epoxy-amine composites // Fire Safety Journal. – 2016. – Vol.80. – P. 30-37.
9. Лавренюк О.І. Застосування купрум(II) карбонату як спосіб зниження пожежної небезпеки епоксидних композицій / О.І. Лавренюк, Б.М. Михалічко, П.В. Пастухов // Science Rise. – 2016. – №5/2(22) – С. 25-29.
10. Пат. 109187 UA, МПК С 08 L 63/00, С 08 К 3/10, С 09 К 21/00. Епоксидна композиція зі зниженою горючістю // Лавренюк О.І., Михалічко Б.М. – № а201311816; Заявл. 07.10.2013; Опубл. 27.07.2015. Бюл. №14. – 2 с.
11. Реми Г. Курс неорганической химии / Г. Реми – М.: Мир, 1966. –Т. 2. – 836 с.
12. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Химия металлов / Р.Рипан, И.Четяну – М.: Мир, 1972. – Т. 2. – 871 с.
13. Пат. 2571899C2 RU. Содержащая пенфлуфен фунгицидная композиция, ее применение, древесина, древесные материалы или комбинированные материалы из древесины и пластика, содержащие эту композицию, и способ защиты древесины, древесных материалов из древесины и пластика // Б. Кооп, М. Куглер, Т. Йетч, Й. Каулен, Т. Герхарц. – Заявл. 30.09.2011; Опубл. 27.12.2015. (<https://patents.google.com/patent/RU2571899C2/ru>).
14. Реми Г. Курс неорганической химии / Г. Реми – М.: Химия, 1963. – Т. 1. – 919 с.
15. Ftorcalcit-E (Фторкальцит-Е). [Електронний ресурс] / Частное предприятие «Латус» – Режим доступа: <http://latus.com.ua/ru/products/profilakticheskie-materialy/ftorcalcit-e.html>.

THE FIRE RETARDANT-HARDENER ROLE IN THE FORMING THE SELF-EXTINGUISHING EPOXY-AMINE COMPOSITES

*V.Parkhomenko, O. Lavreniuk, Candidate of Technical Sciences, Docent, B. Mykhalichko, Doctor of Chemical Sciences, Proffesor
Lviv State University of Life Safety, Ukraine*

KEYWORDS

epoxyamine composites, copper(II), copper (II) hexafluorosilicate, fire retardant-hardener, fire risk indices, autoextinguishing composition.

ANNOTATION

In the article it is reported new fire retardant-hardener of epoxy resins on the basis of polyethylenepolyamine and copper(II) hexafluosilicate. It has been revealed the peculiarities of influence of the fire retardant-hardener on the principal fire risk indices of the epoxyamine composites. It is experimentally determined that the using of the recommended fire retardant-hardener results in the temperature increase of ignition and self-ignition of the epoxyamine composites. It is found out that the chemical interaction between copper (II) hexafluorosilicate and polyethylenepolyamine play a decisive role in the formation of autoextinguishing epoxyamine composites.

РОЛЬ АНТИПИРЕНА-ОТВЕРДИТЕЛЯ В ФОРМИРОВАНИИ САМОЗАТУХАЮЩИХ ЭПОКСИАМИННЫХ КОМПОЗИЦИЙ.

В.-П.О. Пархоменко, А.И. Лавренюк, канд.техн.наук, доцент, Б.М. Михаличко, д-р.хим.наук, проф.

Львовский государственный университет безопасности жизнедеятельности, Украина

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

эпоксиаминные композиции, купрум (II), гексафторсиликат меди(II), антипирен-отвердитель, показатели пожарной опасности, самозатухающая композиция.

АННОТАЦИЯ

В работе синтезирован новый антипирен-отвердитель эпоксидных смол на основе полиэтиленполиамина и гексафторсиликата меди(II). Раскрыто особенности влияния антипирена-отвердителя на основные показатели пожарной опасности эпоксиаминных композиций. Экспериментально установлено, что применение предложенного антипирена-отвердителя приводит к возрастанию температур воспламенения и самовоспламенения эпоксиаминных композиций. Выявлено, что химическое взаимодействие между гексафторсиликатом меди(II) и полиэтиленполиамином оказывает решающую роль в формировании самозатухающих эпоксиаминных композиций.